

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/024995 A1

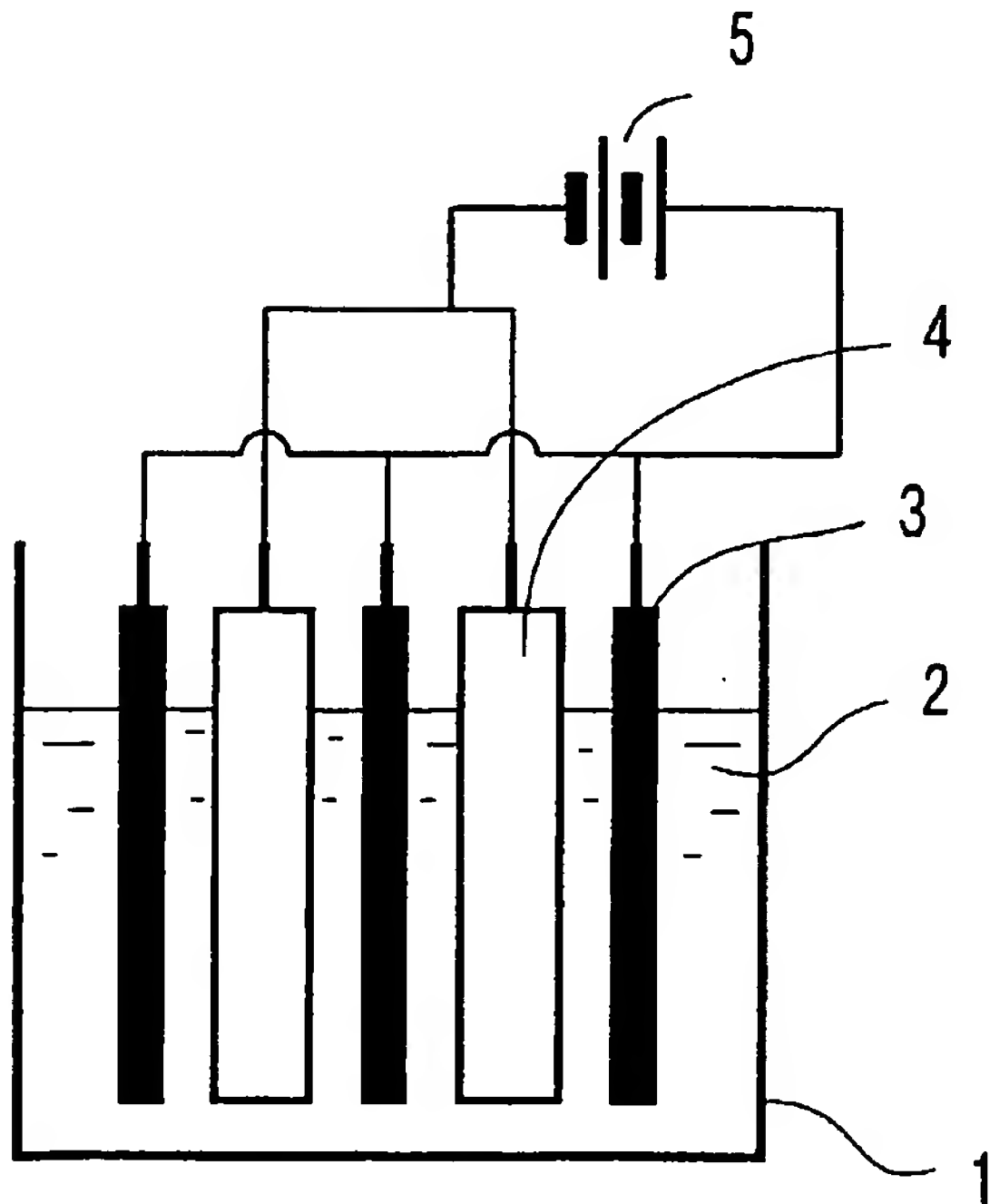
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C25C 3/28, C04B 35/46
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010325
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 13 日 (13.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-265537 2002 年 9 月 11 日 (11.09.2002) JP  
特願2003-018302 2003 年 1 月 28 日 (28.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友チタニウム株式会社 (SUMITOMO TITANIUM CORPORATION) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 Hyogo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堀 雅彦 (HORI, Masahiko) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 森 道雄 (MORI, Michio); 〒660-0892 兵庫県 尼崎市 東難波町五丁目 17 番 23 号 住友生命尼崎ビル 森道雄特許事務所 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: POROUS SINTERED COMPACT OF TITANIUM OXIDE FOR PRODUCTION OF METALLIC TITANIUM THROUGH DIRECT ELECTROLYTIC PROCESS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 直接電解法による金属チタン製造用酸化チタン多孔質焼結体およびその製造方法



(57) Abstract: A porous sintered compact of titanium oxide characterized in that it has a porosity of 20 to 65% and a hardness of 60 (HV) or higher, or characterized in that it has a porosity of 20 to 65%, a specific surface area of 0.1 to 5.0 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, a volume ratio of pores of 0.3 to 100 μm diameter of 10% or higher based on the total pore volume and a hardness of 60 (HV) or higher. Using this porous sintered compact as an electrolytic raw material in the process wherein titanium oxide is reduced to metallic titanium by the electrolysis with an electrolyte comprised of a molten salt enables efficiently obtaining metallic titanium. The electrolytic process using a molten salt is attracting attention as a process capable of directly obtaining metallic titanium from titanium oxide with lower cost than in conventional processes, and the employment of the above porous sintered compact would attain striking promotion toward the practical utilization of the process.

(57) 要約: 本発明の酸化チタンによる多孔質焼結体は、気孔率が20～65%、硬さが60 (HV) 以上であること、または気孔率が20～65%、比表面積が0.1～5.0 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>、かつ全細孔容積に対し径が0.3～100 μmの範囲にある細孔の容積率が10%以上であること、さらに硬さが60 (HV) 以上であることを特徴としており、電解質を熔融塩とする電解により酸化チタンを還元して金属チタンとする方法において、電解用原料として用いることにより、効率よく金属チタンを得ることができる。熔融塩を用いる電解方法は、酸化チタンから直接金属チタンを得ることのできる、従来よ

り低コストにて金属チタンを得る可能性のある方法として注目されているが、本発明を適用することにより、その実現を大きく推進させることができる。



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

直接電解法による金属チタン製造用酸化チタン多孔質焼結体およびその製造方法

## 05 技術分野

本発明は、酸化物形態のチタン原材料を熔融塩中で電解還元して金属とする金属チタンの製造方法、並びに効率よく金属チタンを得ることができる原料電極用焼結体およびその製造方法に関する。

## 10 背景技術

金属チタンは、耐食性、意匠性などにすぐれ、適度の弾性を有し、かつ同じ質量にて得られる強度、すなわち比強度が高い材料として航空機材料、屋根材、ゴルフのヘッド、熱交換器用材料、化学プラントなどに広く使用されている。近年では、人体に対して毒性のない金属として医療関係の機器類への使用など、用途は拡大される一方である。しかしながら、金属チタンの製造は製錬に多工程を要し、金属として高価であるため、生産性の高い、より安価な工業的製造方法が望まれている。

通常、金属チタンの製造方法は、原料である酸化チタン（主として  $TiO_2$ ）を塩素化して四塩化チタンとし、これを蒸留精製した後、 $Mg$  と反応させて還元しスポンジ状の金属  $Ti$  とする。還元には  $Na$  を用いる方法もあり、 $Mg$  を用いる方法はクロール法、 $Na$  を用いる方法はハンター法と呼ばれている。

この四塩化チタンの還元反応は発熱反応であり、急激に進行させるのは危険であることから、十分制御して反応させるために長時間を要し、しかもバッチ方式なので生産性が大きく制限される。その上、還元により生じた  $MgCl_2$  は、熔融塩電解法により  $Mg$  と  $Cl_2$  に分離し再利用するが、金属チタン製錬にて使用する電力の約  $2/3$  がこの熔融塩電解

で消費される。したがって、反応時間を短くし、かつ電力を有効利用することにより製造コストを低下し得る方法が求められている。

最近、金属酸化物を塩化物溶融塩中で通電還元し金属とする直接電解法が提案され、チタンに適用できれば直接電解が可能になり、製造方法が大幅に合理化されるとして注目されている。

この直接電解法は、特表 2 0 0 2 - 5 1 7 6 1 3 号公報にて開示された方法であり、例えば、酸素を含む金属チタンを陰極として溶融塩中で通電すると、電解質である溶融塩中の金属イオンが陰極のチタンの表面に析出するよりも、チタン中の酸素が電解質中に移動する反応の方が優先的に進行するという現象を利用する。

この場合、金属チタンなどのような導体中に含まれる酸素ばかりでなく、チタン酸化物でも陰極に接しておれば、同様に酸素を除去でき、金属にすることができるとしている。金属チタンの製造には、 $TiO_2$ の粉末をスラリーにしスリップキャスト法にて様々な形状に成形し、焼成して 4 0 ~ 5 0 % の多孔質体として電解用素材に用いている。

この溶融塩電解法は、導体であるチタン中に存在する酸素に対しては、効果的に除去できると推測される。しかしながら、酸化チタンを還元し金属チタンとするのは容易ではなく、様々な問題を解決する必要がある。

## 発明の開示

本発明は、電解質を溶融塩とする電解により酸化チタンを還元して金属チタンとする方法において、チタンの生成効率を高くできる原料焼結体と、その焼結体の製造方法、およびその焼結体による効率のよい金属チタンの製造方法とを提供することを目的としている。

本発明者は、酸化チタン ( $TiO_2$ ) を原料とし、 $CaCl_2$  や  $MgCl_2$  などの溶融塩中で電気分解することにより直接金属チタンを得る方法について、種々検討をおこなった。原料とする酸化チタンの焼結体は、

粉末を用いて焼結する通常の方法で作製したが、とくに酸化チタンを導体陰極とするか、あるいは陰極に接触させ還元することを試みたところ、金属チタンを得ることができるものの、Tiの生成効率がきわめて悪く、このままでは、到底、工業生産には適用できないことがわかってきた。

05        電解法により、化合物などを還元し金属とする場合、金属の生成量はファラデーの法則に従い通電した電気量に比例する。ここでは、通電した電気量に対応したファラデーの法則に従う理想的な金属チタン生成量に対し、実際に電解をおこなって得られた金属チタンの比率を、チタンの生成効率と言うことにする。

10        酸化チタンは、熔融塩を電解質として用いる高温において、かなり良好な電気伝導度を有する。このため当初、上述の直接電解還元方法においては、陰極の酸化チタン、または導体の陰極に接した酸化チタンに電流が流れることにより、その中に含まれる酸素が、陰極表面においてイオン化して離脱し金属チタンが形成される、という機構で還元がおこな  
15        われると推測していた。

しかしながら、このような機構に基づいて生じている還元反応現象を解釈しようとしても、必ずしもその現象を十分に説明できず、さらにその機構に基づいて、生成効率向上のための方法や条件を改良しても、その効果が現れないことが多かった。

20        例えば、上述の酸素がイオン化して還元反応が進むとすれば、電流を増すほど金属チタンの生成量は増すはずである。ところが、電流を増しても、チタンの生成量はそれに比例しては増加せず、その上、酸化チタンは高温で電気伝導度が増す性質はあっても、金属と同様には電流が流れず、電流を十分大きくすることには限界がある。また、同じ電流量に  
25        対するチタンの生成量を見ると、電解開始直後は良好であるが、時間経過と共に大きく劣化してくる。

このような検討過程の中で、焼結が不完全で多孔質状態にある酸化チ



タンを原材料、あるいは原材料としての電極に用いたとき、チタンの生成効率が大きく向上する現象が見出された。さらに、この多孔質体には必ずしも電流が流れる必要はなく、陰極に用いた導体にできるだけ近い位置にあれば、確実に接していなくても金属チタンが生じていることもわかってきた。

このことは、酸化チタンの還元反応には通電による酸素のイオン化もあるが、電解液に用いたCaCl<sub>2</sub>などが通電により電解され、生じたCaが酸化チタンを還元し、その結果として金属チタンが生じることもあるのではないかと推測された。Caはきわめて活性な金属であり、通電によって生じて、電解液中の酸素や乖離した塩素、あるいは雰囲気中の酸素や窒素などと反応し、他の化合物になって消滅してしまう。しかし、陰極そのものか、あるいは陰極のすぐ近くに酸化チタンがあれば、Caは消滅する前にこれを還元し、金属チタンを生じさせると推定される。

検討をおこなった金属チタン生成の実験結果を、この電解で生じたCaによる還元反応も生じているという立場で考えると、合理的に説明できるものが多い。上述の原材料を多孔質焼結体にすれば、チタンの生成効率が大きく向上することも、多孔質焼結体にするにより、同じ質量に対する表面積すなわち比表面積が増加し、電解で生じて熔融塩中に分散しようとするCaに接する面積が増すためと考えられる。

電解により金属チタンを製造しようとするとき、通電した電気量により、ファラデーの法則から推測される量にどれだけ近づくかという生成効率と、生成速度が重要である。

電解の初期、同じ電位に対し大きな電流が得られ生成速度が大きくても、電解を継続していくと電流が流れなくなり、電解が進まなくなるものがある。また、電解の初期は生成速度が速いが、焼結した電極が崩壊し電解できなくなってしまう場合がある。

多孔質焼結体の製造方法を種々変え、気孔率を大きくして比表面積を増加させることを検討したところ、二つの大きな問題のあることがわかってきた。一つは、単に気孔率を大きくするだけでは、生成効率や生成速度が大きくは増加しないこと、もう一つは、十分酸素量の低い金属チタンにするため電解を続けていくと、多孔質焼結体が崩壊してしまい、それ以上の還元がおこなえなくなるものがあることである。

気孔率は、焼結体の重量および体積の測定から求まる見かけの密度の、緻密な  $\text{TiO}_2$  固体の理論密度 ( $4.2 \text{ g/cm}^3$ ) に対する不足分として計算する。しかし、気孔率の大小だけでは、多孔質焼結体が熔融塩電解に適しているかどうか判断できなかったのも、さらに熔融塩に接する表面の評価として、気体吸着法 (BET法) による見かけの単位体積あたりの全表面積、すなわち比表面積の測定と、水銀圧入による細孔分布の測定とを、合わせておこなってみた。

BET法では、多孔質焼結体の有する熔融塩と接することのできる表面積が測定でき、水銀圧入法では、熔融塩が入り込める細孔径の分布を知ることができるかと推測される。

いくつかの多孔質焼結体について比表面積および細孔分布を測定し、それらの値と、熔融塩中の電解における金属  $\text{Ti}$  の生成効率および生成速度とを対比した結果、これら測定値が特定範囲にあるとき、すぐれた効率および速度の得られることが明らかになった。この比表面積および細孔分布は、気孔率の大小とは必ずしも対応しない。

比表面積が大きければ、それだけ熔融塩や熔融塩中の  $\text{Ca}$  に接する面積が増加する。しかし、上限があるのは、大きくなりすぎると孔の径が小さくなって、生じた  $\text{CaO}$  が排出されなくなるためと思われる。

また、細孔分布の測定から、特定範囲の径の細孔がある値以上存在しておれば、電解進行中の生成効率低下を抑止でき、生成速度を維持できることがわかった。

このような現象が生じる理由は、必ずしも明らかではないが、電解により生じたCaが酸化チタンの還元大きく影響しているとすれば、孔の径が小さすぎると還元生成物が反応表面からは容易に除去されず、反応が滞って生成効率が低下し、孔の径が大きすぎると、できたCaが滞留しないため、これも反応が進まない。したがって適度の大きさの孔がより多く存在することが、生成効率を低下させないために重要であると思われる。

このような結果から、次に、比表面積および細孔分布ともに最適範囲となる多孔質焼結体を得るための製造条件を検討した。粉末に水を加えスラリーとし、スリップキャストリングにより成形して焼成する方法は、気孔率を高くすることに関しては容易であるが、比表面積や細孔分布の制御が困難である。その上、電解をおこなっていくと焼結体が崩壊することがあり望ましくない。

これに対して、粉末の粒径を管理し、金型を用いてプレスにより加圧力を制御して成形し、焼成の温度および時間を管理すれば、必要とする比表面積や細孔分布を有する多孔質焼結体の得られることが確認された。

以上のように、電解の原材料に用いる多孔質焼結体は、気孔率ばかりでなく比表面積や細孔分布を限定すれば、金属チタンの生成効率および生成速度が向上することがわかった。しかし、酸素量の十分低い金属チタンにするために電解を続けていくと、多孔質焼結体が崩壊してしまい、それ以上の還元ができなくなることがしばしば生じる。

この理由としては、目標とする比表面積や細孔分布を有する多孔質焼結体は焼成温度を低くする方が容易に得られ、そのために焼結不完全の状態になることが多く、これが崩壊の原因になっていると考えられた。

崩壊を生じやすい焼結体と崩壊を起こさない焼結体について調べた結果、焼結後の硬さが60HV以上であれば、酸素が十分低下するまで電解を継続しても、崩壊を生じないことが確認された。焼結後の硬さが



この値以上で目標とする気孔率になっておれば、比表面積や細孔分布とは関わりなく、電解還元中の多孔質焼結体の崩壊は抑止できる。

多孔質状態の目標とする比表面積や細孔分布であって、しかも焼成後の硬さが高いためには、より低温で焼結を進ませる必要があると考えられた。このような焼結体の製造条件について、さらに検討をおこなった結果、 $TiO$ 、 $Ti_2O_3$ あるいは $Ti_3O_5$ など亜酸化チタンを少量添加すればよいことが見出された。

これは、亜酸化チタンを酸化チタン粉末の原料に添加することにより、加熱前の成型品の密度が高くななくても、粒子間の接点における焼結が促進され、多孔質のまま十分焼結した状態となったためと思われる。

このようにして得た多孔質焼結体は、陰極となる電気良導体にできるだけ近接した状態で電解をおこなえば、必ずしも陰極導体に接触して電流が流れる必要はなく、還元反応が進行する。しかし電気良導体を芯にしてその周囲に多孔質焼結体が密着した状態の一体化した電極とし、これを陰極にして電解を実施すれば、チタン生成効率をより大きく向上させることができる。

以上のような知見に基づき、さらに、それぞれの限界条件を確認して本発明を完成させた。本発明の要旨は次の通りである。

(1) 気孔率が20～65%、硬さが60(HV)以上であることを特徴とする直接電解法による金属チタン製造用の酸化チタン多孔質焼結体である。

(2) 気孔率が20～65%、比表面積が $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 、かつ全細孔容積に対し径が $0.3 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上であることを特徴とする直接電解法による金属チタン製造用の酸化チタン多孔質焼結体である。

(3) 気孔率が20～65%、硬さが60(HV)以上、比表面積が $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 、かつ全細孔容積に対し径が $0.3 \sim 100 \mu\text{m}$

の範囲にある細孔の容積率が10%以上であることを特徴とする直接電解法による金属チタン製造用の酸化チタン多孔質焼結体である。

(4) 粒径が0.2～2000 $\mu$ mの酸化チタン粉末を用い、9.8～78.5MPaの範囲で加圧して所要形状に成形し、1100～1500℃で0.5～10時間の焼成をおこなうことを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の酸化チタン多孔質焼結体の製造方法である。

(5) 酸化チタン粉末に亜酸化チタン粉末を質量%で0.1～40%配合し混合後、所要形状に成形し、900～1400℃にて0.5～10時間焼成することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の酸化チタン多孔質焼結体の製造方法である。

(6) 粒径が0.2～2000 $\mu$ mの酸化チタン粉末を用い、亜酸化チタン粉末を質量%で0.1～40%配合し混合後、9.8～78.5MPaの範囲で加圧して所要形状に成形し、900～1400℃にて0.5～10時間の焼成をおこなうことを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の酸化チタン多孔質焼結体の製造方法である。

(7) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の酸化チタン多孔質焼結体を用い、導電体に近接して配置するか、または導電体の周囲に密着配置して陰極を構成させ、40質量%以上の塩化カルシウムを含有する800～1050℃の熔融塩電解液中に浸漬し、通電して還元することを特徴とする金属チタンの製造方法である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、熔融塩電解法による金属チタンの製造装置を模式的に示した図である。

図2は、素材料により構成された陰極の構造を説明する図であり、(A)は金属製導体の周辺に酸化チタン多孔質焼結体の小塊を近接した電極を示し、(B)は金属製導体を芯にして酸化チタン多孔質焼結体の素材料

を密着させた電極を示している。

#### 発明を実施するための最良の形態

05 本発明の酸化チタンを焼結した多孔質体は、一例として、図1に模式的に示すような熔融塩を電解液とする電解槽にて、陰極近傍に置くかまたは一体化した陰極として還元し金属チタンとする。図1において、加熱でき熔融塩に対する耐食性を有する容器1の中に保持された熔融塩浴2に、陽極3と陰極4とを浸漬し、電源5から直流を供給して電解をおこなう。

10 この場合、陰極の構造は、例えば図2に模式的に示すように、(A)での金属製導体6の周辺に液状の熔融塩が流通できる網籠7を置き、この籠7の中に酸化チタン多孔質焼結体の小塊8を導体6に近接しておいた電極とするか、(B)での金属製導体6を芯にして、その周囲に酸化チタン多孔質焼結体の素材料を密着させた電極とする。電極としての形状は、棒状あるいは板状などどのような形状であってもよい。

15 この還元されて金属チタンとなる酸化チタン多孔質焼結体は、気孔率が20～65%、硬さ60HV以上の多孔質体にすることができる。

20 多孔質体の気孔率を20%以上とするのは、20%を下回る場合、Tiの生成効率が大きく低下するためであり、各気孔が空間的に孤立して外部に対し閉塞されたものが多くなり、熔融した電解液との接触面積が相対的に低下することによると思われる。一方、気孔率が65%を超えると還元途中で素材料の形状が崩壊し始め、十分な還元ができなくなるばかりでなく、金属チタンの回収が困難になる。

25 気孔率を大きくするためには、プレス加圧して焼結用の素材を作製するときバインダーなどを多く添加する必要があり、焼成の際にこのようなバインダー等を加熱排除しなければならず、生産性を悪くするので、望ましくは20%以上40%未満とするのがよい。

多孔質焼結体の硬さを60HV以上とするのは、60HVを下回る場合、焼結が不十分で、電解還元中に素材料の形状が崩壊するおそれがあるからである。なお、目的とする気孔率の多孔質体になっておれば、硬さの上限は特には規制しない。

05        または、この還元されて金属チタンとなる電解原料の酸化チタン多孔質焼結体は、気孔率が20～65%、比表面積が $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、かつ全細孔容積に対する径が $0.3 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上にすることができる。

10        気孔率を20～65%とするのは、上述の理由による。同様に、気孔率を大きくするためには、プレス加圧して焼結用の素材を作製するときバインダーなどを多く添加する必要があり、焼成の際にこのようなバインダー等を加熱排除しなければならず、生産性を悪くするので、望ましくは20%以上40%未満とするのがよい。

15        比表面積を $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ とするのは、 $0.1 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ を下回っても $5.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ を超えても生成効率は低下し、生成速度も低くなるからである。この比表面積の測定は、アルゴンまたは窒素など不活性ガスの、BET吸着等温式に基づく単分子層吸着量から求めるBET法と呼ばれる方法による。

20        このように比表面積に最適範囲があるのは、 $0.1 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ を下回る場合、熔融塩と接する面積が小さいため還元反応が進まず、 $5.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ を超えると多孔質の孔径が小さくなり、熔融塩の流通が悪くなって反応生成物の排除が速やかにおこなわれず、これもまた還元反応を阻害する結果になるためと思われる。

25        細孔分布は水銀圧入法により求める。水銀圧入法では細孔の径とその径の細孔の容積が測定でき、細孔分布曲線の積分から全細孔容積が求まるが、全細孔容積のうちの、径が $0.3 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上であることとする。

これは径が0.3  $\mu\text{m}$ 未満、または100  $\mu\text{m}$ を超える細孔については、それらの容積率の多少は生成効率にほとんど影響しないが、0.3～100  $\mu\text{m}$ の範囲にある細孔は、容積率が10%を下回ると生成効率の低下が著しいからである。生成効率維持のためには、この0.3～100  $\mu\text{m}$ の範囲にある細孔は容積率として少なくとも10%以上必要とするが、多ければ多いほど生成効率が改善されるので、100%に近づくことが望ましい。

さらに、この還元されて金属チタンとなる電解原料の酸化チタン多孔質焼結体は、気孔率が20～65%、比表面積が0.1～5.0  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ 、かつ全細孔容積に対する径が0.3～100  $\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上の条件に加え、多孔質焼結体の硬さはビッカース硬さ(HV)にて60以上あることが望ましい。

これは、前述の通り、60 HVを下回る場合、焼結が不十分で、電解還元中に素材料の形状が崩壊するおそれがあるからである。電解還元用の酸化チタン多孔質焼結体は、気孔率を20～65%と高くするため、焼結が不十分になりがちであるが、硬さが60 HV以上となるように焼成しておけば、電解中の形状崩壊はほとんど生じなくなる。この場合、気孔率が上記範囲であれば、硬さの上限は特には規制しない。

この硬さを60 HV以上とすることによる形状崩壊の抑止は、比表面積の多少や、細孔分布の如何に関わらず効果がある。したがって、気孔率を20～65%とし、比表面積を0.1～5.0  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ 、かつ全細孔容積のうち径が0.3～100  $\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上である酸化チタン多孔質焼結体において、硬さを60 HV以上にすれば、電解中の形状崩壊を抑止でき、電解還元用としてきわめてすぐれた素材になる。

多孔質焼結体の原料には、ルチルやアナターゼなどの酸化チタン粉末を用いる。これら原料に含まれる不純物は、電解還元中に排除されるも



のもあるが、そのまま金属チタンに取り込まれることも多いので、できるだけ不純物の少ないものを用いるのが好ましい。

原料の粉末の平均粒径は、 $0.2 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲とする。この範囲より粒径が小さいものや大きいものが多く含まれると、混合した粉体を加圧成形したとき、成形後の形状維持が困難になることがある。また、焼成後の焼結体の強度が不足して電解中に崩壊を起こしやすくなったり、目的とする気孔率のものが得られなくなったりするからである。

原料の粉末には、特に気孔率を大きくしたい場合や加圧成形後の形状維持が困難な場合は、バインダー等を添加し混錬すればよいが、添加しなくてもよい。これら原料は金型を用い、 $9.8 \sim 78.5 \text{ MPa}$ の範囲で加圧して所要形状に成形する。加圧力が $9.8 \text{ MPa}$ 未満では、型から取り出した後の形状維持が困難になるおそれがあり、 $78.5 \text{ MPa}$ を超える加圧は、焼成後に目標とする範囲の、比表面積あるいは細孔径分布が得られなくなることがある。

多孔質焼結体の形状は、特に限定するものではない。例えば、図2(A)に示すような籠7を使って、小塊状の多孔質焼結体8を保持する構造の電極とする場合、小さすぎると籠の目からこぼれ落ちたりして取り扱いが困難であり、大きすぎると還元に長時間要し生成率が低下するので、その最大径が $2 \sim 30 \text{ mm}$ 程度の塊状とするのがよい。この小塊の形状は球状、円柱状、直方体状等、とくには限定しない。

小塊状多孔質焼結体を製造する場合に、焼結前の成形体の形状は、上述の塊状であってもよいが、より大きな板、棒、円柱、および直方体などの塊状として焼成をおこない、焼結後、上述の大きさの小塊に破碎してもよい。

また、図2(B)に示すように金属製導体を芯にして、その周囲に素材料を密着させる電極とする場合、金属導体の形状あるいは電極の形状は、棒や板などとくには限定するものではないが、導体から直接熔融塩電

解液に接する多孔質素材表面までの距離は、30mm以下とするのが望ましい。これは電気伝導度がよいとはいえ30mmを超えると、電流密度を大きくすることが困難になるからである。

このような一体化した構造の電極を用いる場合、金属製導体と共に素材の原料粉末混練体を電極形状に成形し、同時焼成をおこなって一体化するか、あるいは金属製導体と多孔質焼結体とを機械的に密着させ構成させる。芯にする導体の金属は、ステンレス鋼や鉄などを用いてもよいが、不純物混入の点から金属チタンを用いるとよい。

上記のように、電解用の素材となる電極は、図2（A）および（B）のいずれでもよいが、実際の製造においては電解時の電極の取り扱いなどの作業性がよいこと、生成効率がよいこと等から、（B）の導体を芯にした一体型の方が望ましい。

原料の粉末を加圧成形後、要すれば十分に乾燥し、1100～1500℃にて0.5～10時間の焼成をおこなう。焼成温度が1100℃未満または焼成時間が0.5時間未満の場合は焼結が不十分で、多孔質焼結体は十分な硬さが得られない。

焼成温度が1500℃を超えたり、加熱時間が10時間超えるようになると、気孔率が20%未満となるおそれがあり、比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{cm}^3$ を下回り、全細孔容積に対する径が $0.3\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%を下回ってしまう。

多孔質焼結体を製造する方法において、原料粉末に $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Ti}_3\text{O}_5$ など亜酸化チタン粉末を質量%で0.1～40%配合し混合後、加圧成形し焼成をおこなえば、焼成温度範囲を900～1400℃と低くしても十分に焼結が進行し、焼成後の硬さを60HV以上にすることができる。亜酸化チタンは、酸化チタン $\text{TiO}_2$ に対し酸素の不足した酸化チタンで、いずれの組成のものであってもよく、単独で添加しても、混合して添加してもよい。

亜酸化チタンの粉末の粒径も酸化チタンの粉末と同様、平均粒径を0.2～2000 $\mu\text{m}$ の範囲として0.1～40%配合し混合後、前述のように、9.8～78.5MPaの範囲で加圧して所要形状に成形すれば、900～1400℃にて0.5～10時間の焼成をおこなうことにより、  
05 気孔率が20～65%、比表面積が0.1～5.0 $\text{m}^2/\text{cm}^3$ 、全細孔容積のうち径が0.3～100 $\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上で、かつ硬さが60HV以上である酸化チタン多孔質焼結体を、容易に得ることができる。

以上のようにして作製した酸化チタン多孔質焼結体は、小塊の場合、  
10 図2(A)に示すように導体6を囲む籠7に充填して電極とする。導体6はチタン、ステンレス鋼、鉄等、良電導体であれば何でもよく、籠7はとくには電導性は要しないので、ステンレス鋼製や耐食性のすぐれたセラミックス製などを用いればよい。

多孔質焼結体と電導体の距離は離れると還元反応が起きにくくなるので、籠7内面は導体6の表面から50mm以内とするのが望ましい。導  
15 体を芯にして一体化成形した図2(B)に示すような電極形状の多孔質焼結体であれば、そのまま電解に適用できる。

以上のようにして酸化チタン多孔質焼結体から構成させた陰極により、電解還元して金属チタンとする製造方法は、図1に例示した構造の電解  
20 槽を用いるとすれば、次のようになる。

まず、電解液2に用いる溶融塩は、電解還元工程を容易に推進させるため、

- A. 還元終了後、塩またはその金属イオンの酸化物が付着あるいは多孔質体内に入り込んでいても、水または弱酸で容易に洗い流せること、
- 25 B. 電解液そのものが電気分解されることによって生じる金属が、酸化チタンを還元できるものであること、
- C. 上記Bで生じた金属の融点以上、かつTiの融点以下で溶融状態に

なること、  
という条件を満足しているものであれば、その他の条件は特に限定しない。

05 これらの条件を満たす熔融塩としては、 $\text{CaCl}_2$  単独でもよく、または  $\text{CaCl}_2$  を主成分、すなわち 40 質量%以上とし、他に  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaF}$ 、 $\text{MgF}$  などを、融点の低下や粘性等の調整を目的に含有させたものを用いてもよい。 $\text{CaCl}_2$  が 40 質量%を下回ると、還元後に多孔質焼結体に付着した熔融塩や酸化物が排除され難くなるおそれがある。

10 陽極 3 としては、導電体であれば特に限定しないが、黒鉛、ステンレス鋼、鉄などを用いればよい。電解中の熔融塩の温度は、 $800 \sim 1050^\circ\text{C}$  が望ましい。 $800^\circ\text{C}$  を下回る場合、熔融塩の流動性が悪くなったりして、電解の進行を妨げる。電解で生じると推測される  $\text{Ca}$  の融点が  $843^\circ\text{C}$  なので、温度が低すぎると  $\text{Ca}$  の関わる還元反応の進行を遅くするので望ましくない。

15 一方、 $1050^\circ\text{C}$  を超える温度になると、加熱エネルギーを無駄に消費することになるばかりでなく、熔融塩の蒸発が甚だしくなり、さらに還元されたチタンの酸化が進むことがあるので避けるべきである。なお、生じた  $\text{Ca}$  の無駄な消耗を避けるため、電解中の容器内の雰囲気は不活性ガスとするのが望ましい。

#### (実施例 1)

25 粉末の粒度範囲の異なるルチル型 (99%以上)、アナターゼ型 (99%以上) または純度のやや悪いルチル型 (95%以上) の二酸化チタンを原料に用い、亜酸化チタンは市販の  $\text{TiO}$  とし、これらを混合後、金型にて直径 25 mm、高さ 10 mm の円板を加圧し成形した。成形後の円板を保持温度および保持時間を変えて大気中にて焼成し、焼成後の気孔率および硬さを測定した。

焼結体の各製造条件および焼成後の気孔率と硬さの測定結果を表 1 に示す。この結果から明らかなように、粒度範囲、亜酸化チタン量、焼成温度および時間、を調整することにより、目的とする範囲の気孔率および硬さを有する多孔質焼結体を得られることがわかる。

表 1

試験番号	原料	粒径範囲 ( $\mu\text{m}$ )	TiO 添加量 (%)	成形 加圧 (MPa)	焼成条件		気孔率 (容積%)	硬さ (HV)	備考
					温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (hr)			
A01	ル	0.2~0.9	* 0	15	900	11	45	* 55	比較例
A02	チ	"	0.5	20	900	1	45	62	本発明例
A03	ル	"	1.0	80	1000	3	35	100	"
A04		"	1.0	20	1100	4	25	150	"
A05		"	* 0	120	1200	6	* 5	320	比較例
A06		"	* 0	20	1300	5	* 2	850	"
A07		"	* 0	20	1400	5	* 1	1050	"
A08	ア	0.1~0.5	0.5	20	900	4	65	70	本発明例
A09	ナ	"	0.5	20	900	1	55	80	"
A10	タ	"	1.0	20	1000	3	50	120	"
A11	ー	"	1.0	20	1100	4	45	150	"
A12	ゼ	"	1.0	100	1200	6	40	130	"
A13		"	2.0	10	1300	5	40	120	"
A14		"	5.0	20	1400	5	35	130	"
A15	95	150~250	* 0	20	900	1	40	* 54	比較例
A16	%	"	0.5	50	900	1	42	75	本発明例
A17	ル	"	1.0	20	1000	3	35	120	"
A18	チ	"	1.0	20	1100	4	33	200	"
A19	ル	"	1.0	80	1200	6	34	250	"

\* 印は本発明にて定める範囲外であることを示す。



## (実施例 2)

表 1 に示した原料粉末および焼成条件にて、幅 10 mm、長さ 20 mm、高さ 10 mm の直方体を金型を用いて加圧成形し、その際、長さ方向の中心位置に直径 2 mm、長さ 30 mm のチタン棒を、深さ 15 mm まで挿入して通電用の導体とし、一体焼成をおこない、焼結体素材料を作製した。

熔融塩には  $\text{CaCl}_2$ 、または  $\text{CaCl}_2$  に  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、または  $\text{CaF}_2$  などを加えたものを用い、黒鉛電極を陽極とし、導体のチタン棒を支持および通電用端子に利用して、上記直方体形状の素材料の下半分の、縦横各 10 mm、高さ 10 mm の部分を加熱した熔融塩に浸漬し、電解をおこなった。

次頁の表 2 に、素材料の気孔率と硬さ、そして電解浴組成、浴の温度、電流密度、通電時間、電極の状況、生成チタン効率等を併せて示す。チタンの生成効率については、用いた電流および時間から、ファラデーの法則により  $\text{TiO}_2$  が  $\text{Ti}$  になるとして計算した  $\text{Ti}$  量に対する実際に得られた生成量の比として示した。素材料の焼結条件は、表 1 に示した同じ試験番号のものと同じである。

次頁の表 2 に示す結果から明らかなように、気孔率が本発明の定める範囲にあるとき、金属チタンの生成効率は 20 % 以上になるが、気孔率が低いときは、電流密度が低く生成効率がよくない。

また、焼成後の硬さは、焼結が十分おこなわれたかどうかを示す指標になるものであるが、硬さが低い場合、空隙率が本発明範囲であっても、電極崩壊を生じ金属チタンが十分得られていない。

表 2

試験番号	焼結素材料			溶融塩浴組成 (質量%)				電解条件			※電極状況	チタン生成効率 (%)	備考
	焼結条件	気孔率 (容積%)	硬さ Hv	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	浴温 (°C)	電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	時間 (hr)			
B01	A01	45	* 55	100	0	0	0	850	0.50	5.0	×	5	比較例
B02	A01	45	* 55	50	20	20	0	900	0.80	11.0	×	1	"
B03	A02	45	62	100	0	0	0	850	0.50	1.5	○	85	本発明例
B04	A02	45	62	50	20	20	0	850	0.50	1.5	○	85	"
B05	A02	45	62	40	30	30	10	850	0.50	1.5	○	85	"
B06	A03	35	100	100	0	0	0	850	0.50	1.5	○	80	"
B07	A04	20	150	100	0	0	0	850	0.20	5.0	○	75	"
B08	A05	* 5	320	100	0	0	0	850	0.10	11.0	○	5	比較例
B09	A06	* 2	850	100	0	0	0	850	1.00	0.8	○	7	"
B10	A07	* 1	1050	100	0	0	0	850	0.20	5.0	○	2	"
B11	A08	65	* 55	50	0	0	0	850	0.50	10.0	×	5	"
B12	A08	65	* 55	40	20	20	0	980	0.50	10.0	×	7	"
B13	A08	65	* 55	100	30	30	10	700	0.50	10.0	×	2	"
B14	A09	55	80	100	0	0	0	850	0.80	1.0	○	75	本発明例
B15	A10	50	120	100	0	0	0	850	0.50	1.5	○	85	"
B16	A11	45	150	100	0	0	0	850	1.50	0.5	○	70	"
B17	A12	40	130	100	0	0	0	850	0.40	1.8	○	70	"
B18	A15	40	* 54	100	0	0	0	850	0.50	1.5	×	5	比較例
B19	A16	42	75	100	0	0	0	850	0.50	1.5	○	75	本発明例
B20	A19	34	250	100	0	0	0	850	0.50	1.5	○	70	"

\* 印は本発明にて定める範囲外であることを示す。  
※ 電極状況評価 ○：原形状維持 ×：崩壊発生

(実施例 3)

TiO<sub>2</sub>が95%以上である酸化チタン粉末を原料に用い、金型にて直径25mm、高さ10mmの円板を加圧力を変えて成形し、成形後の円板を大気中またはアルゴン雰囲気中にて、温度および時間を変えて焼成した。得られた多孔質焼結体について、気孔率、比表面積、細孔径分布、硬さ等を測定した。

気孔率は焼結体の重量と寸法から見かけ密度を求め、 $TiO_2$ の理論密度との差を理論密度で除した比率とし、比表面積は吸着用ガスに窒素を用いてBET法により求め、細孔径分布は水銀圧入法による測定装置（島津製作所製マイクロメリティクスオートポア9200）を用いて測定した。これら多孔質焼結体の製造条件および測定結果を、次頁の表3にまとめて示す。

これらの円板と同一条件にて、幅10mm、長さ20mm、高さ10mmの直方体を金型を用いて加圧成形し、その際、長さ方向の正方形断面の中心位置に、直径2mm、長さ30mmのチタン棒を深さ15mmまで挿入して通電用の導体とし、一体化焼成をおこない多孔質焼結体電極とした。

作製した電極にて、 $CaCl_2$ または $CaCl_2$ に10質量%の $NaCl$ を添加した熔融塩を用い、陽極に黒鉛を使用、浴温を900℃とし、電解電位を3.0Vとして、10時間の電解をおこなった。電解後、電極形状を観察し、電極に生じた金属Ti量を分析して、用いた電流と時間からファラデーの法則により $TiO_2$ がTiになるとして計算したTi量に対する、実測Ti量の比を生成効率として求めた。

また、電極の単位表面積と時間当たりのTi生成の平均速度も求めてみた。これらの結果を合わせて表4に示す。

表 3

焼結体 No.	二酸化チ タン原料 平均粒径 (μm)	成形 加圧力 (MPa)	焼 成			気孔 率 (%)	比 表面積 (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	細孔容積率 (%)			硬さ (HV)	備 考
			雰囲気	温度 (°C)	時間 (h)			0.3μm 未満	0.3~ 100μm	100μm 超		
1	0.3	* 4.9	大気中	* 850	0.5	* 70	* 6.00	85.0	14.4	0.6	50	比較例
2	0.3	9.8	大気中	900	0.5	60	4.50	92.2	* 7.7	0.1	55	"
3	0.6	* 98	大気中	1200	2.0	* 10	0.37	39.4	56.2	4.4	400	"
4	1500	*118	大気中	1200	5.0	20	* 0.08	1.5	12.0	86.5	200	"
5	750	*118	大気中	1200	5.0	20	0.11	2.1	* 9.2	88.7	180	"
6	0.3	9.8	大気中	1000	2.0	64	5.00	80.0	19.4	0.6	70	本発明例
7	0.3	49	大気中	1200	4.0	43	2.20	0.6	98.9	0.5	120	"
8	0.5	29	大気中	1300	10.0	27	1.38	87.5	11.1	1.4	220	"
9	0.5	78	大気中	1200	5.0	20	0.73	8.3	85.7	6.0	250	"
10	0.6	49	大気中	1200	2.0	30	1.10	8.1	87.5	4.4	210	"
11	75	18	大気中	1100	2.0	35	0.50	20.5	77.4	2.1	180	"
12	150	49	大気中	1200	4.0	35	0.30	0.2	95.7	4.1	180	"
13	150	18	大気中	1100	7.0	45	0.39	0.2	87.3	12.5	120	"
14	830	59	A r 中	1300	4.0	28	0.22	0.2	43.1	56.7	220	"
15	1500	78	A r 中	1400	4.0	25	0.10	1.2	11.1	87.7	280	"
16	1500	18	A r 中	1400	2.0	28	0.15	1.1	19.0	79.9	180	"

\* 印は本発明にて定める範囲外であることを示す。

表 4

試験番号	焼結体 No.	溶融塩浴 組成(質量%)		電解条件		チタン生成		※電極 状況	考 備
		CaCl <sub>2</sub>	NaCl	浴温 (°C)	電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	生成効率 (%)	平均速度 (kg/[h m <sup>2</sup> ])		
C01	* 1	100	0	900	2.5	66	—	×	比較例
C02	* 2	100	0	900	2.5	5.5	0.74	○	"
C03	* 3	100	0	900	0	—	—	○	"
C04	* 4	60	40	900	0.3	45	0.73	○	"
C05	* 5	60	40	900	0.8	25	1.08	○	"
C06	6	60	40	900	1.5	68	5.52	○	本発明例
C07	7	100	0	900	1.5	75	6.09	○	"
C08	8	100	0	900	2.0	60	6.49	○	"
C09	9	100	0	900	2.0	78	8.44	○	"
C10	10	60	40	900	2.2	68	8.09	○	"
C11	11	80	20	900	1.5	65	5.27	○	"
C12	12	80	20	900	1.8	88	8.57	○	"
C13	13	80	20	900	1.2	80	5.19	○	"
C14	14	80	20	900	0.8	75	3.25	○	"
C15	15	80	20	900	0.8	78	3.38	○	"
C16	16	60	40	900	1.0	65	3.52	○	"

\* 印は本発明にて定める範囲外であることを示す。  
※ 電極状況評価 ○：原形状維持 ×：崩壊発生

表 3 および表 4 の結果から次のようなことがわかる。すなわち、試験番号 C 0 1 は、気孔率、比表面積がともに高すぎ、硬さも低く、電解中に電極崩壊を起こし電解を中止した。試験番号 C 0 2 は、気孔率が高いが径の小さい細孔が多すぎ、生成効率がよくない。

C 0 3 は気孔率が低すぎ、電解電流をほとんど流すことができなかった。C 0 4 は比表面積が小さすぎて電流密度を上げることができず、平均生成速度が小さかった。また C 0 5 は比表面積および好ましい細孔の容積率がいずれも小さく、電流密度および生成効率がいずれも低い。



これらに対し、試験番号C 0 6～C 1 6の焼結体は、チタンの生成効率および平均生成速度がともにすぐれており、直接電解法による金属チタンの製造に適したものである。

この生成効率や生成速度に対し、気孔率ばかりでなく比表面積および細孔分布が大きく影響しており、本発明にて規定する最適範囲でなければならないことが明らかである。

これら多孔質焼結体の気孔率、比表面積および細孔径分布は、粉末成形の加圧力や焼成など、焼結体製造の際の条件に大きく依存しており、これらの諸条件を、本発明にて規定する範囲とすれば良好な結果が得られる。

#### (実施例 4)

T i O<sub>2</sub>が95%以上である酸化チタン粉末を原料に用い、これにさらに亜酸化チタンとしてT i Oを混ぜ、実施例3と同様、直径25mm、高さ10mmの円板を加圧成形し、焼成後得られた多孔質焼結体について、気孔率、比表面積、細孔径分布、硬さ等を測定した。

また、実施例3と同様にして、これらの円板と同一条件で、幅10mm、長さ20mm、高さ10mmの直方体を金型を用いて加圧成形し、その際、中心位置に、直径2mm、長さ30mmのチタン棒を深さ15mmまで挿入して通電用の導体とし、一体化焼成をおこない多孔質焼結体電極とした。

次頁の表5に、多孔質焼結体の製造条件および測定結果を示すが、この結果から明らかなように、原料に亜酸化チタンを添加することにより、より低い焼成温度で、硬さが十分高く、本発明にて規定する気孔率、比表面積および細孔分布を有する多孔質焼結体を得られている。

表 5

焼結体 No.	二酸化チ タン原料 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	亜酸化 チタン添 加量 (質量%)	成形 加圧力 (MPa)	焼 成			気孔 率 (%)	比 表面積 ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	細孔容積率(%)			硬さ (HV)	備 考
				雰囲気	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (hr)			0.3 $\mu\text{m}$ 未満	0.3 $\sim$ 100 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$ 超		
17	0.6	* 0	15	大気中	* 900	11	* 69	2.2	7.5	92.0	0.5	* 55	比較例
18	0.6	0.5	20	大気中	900	1	45	2.2	10.1	84.8	5.1	62	本発明例
19	0.6	1.0	70	大気中	1000	3	40	1.5	17.9	79.8	2.3	100	"
20	0.6	1.0	20	大気中	1100	4	25	0.5	22.3	75.6	2.1	150	"
21	0.6	0	* 120	大気中	1200	6	* 5	* 0.0006	—	*	—	320	比較例
22	0.3	* 0	20	大気中	* 900	4	* 66	4.5	27.7	60.9	11.4	* 59	"
23	0.3	0.5	20	大気中	900	1	55	4.0	22.4	70.1	7.5	80	本発明例
24	0.3	1.0	20	大気中	1000	3	50	3.8	18.2	74.8	7.0	120	"
25	0.3	1.0	20	大気中	1100	4	45	2.2	28.5	65.2	6.3	150	"
26	0.3	5.0	20	A r 中	1400	5	35	2.0	49.9	50.0	0.1	130	"
27	200	0.5	50	大気中	900	1	42	0.9	0.1	35.5	64.6	75	"
28	200	1.0	70	大気中	1200	6	34	0.4	0.5	85.0	14.5	250	"

\* 印は本発明にて定める範囲外であることを示す。  
— は測定不能

電極形状にした焼結体を用い、熔融塩浴はCaCl<sub>2</sub>、又はCaCl<sub>2</sub>にNaCl、MgCl<sub>2</sub>、またはCaF<sub>2</sub>などを加えたものとし、黒鉛電極を陽極、電解電位を3.0Vとして10時間の電解をおこなった。電解後、電極形状を観察し、金属Tiの分析から生成効率、平均生成速度を求めた。これらの結果を合わせて、次の表6に示す。

表 6

試験番号	焼結体No.	熔融塩浴組成(質量%)				電解条件		チタン生成		※電極状況	備考
		CaCl <sub>2</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	浴温(°C)	電流密度(A/cm <sup>2</sup> )	生成効率(%)	平均速度(kg/[h m <sup>2</sup> ])		
D01	* 17	100	0	0	0	850	0.50	5	0.14	×	比較例
D02	* 17	50	20	20	0	900	0.80	1	0.04	×	"
D03	18	100	0	0	0	850	0.50	85	2.30	○	本発明例
D04	18	50	20	20	0	850	0.50	85	2.30	○	"
D05	18	40	30	30	10	850	0.50	85	2.30	○	"
D06	19	100	0	0	0	850	0.50	80	2.16	○	"
D07	20	100	0	0	0	850	0.20	75	0.81	○	"
D08	* 21	100	0	0	0	850	0.10	5	0.03	○	比較例
D09	* 22	50	0	0	0	850	0.50	5	0.14	×	"
D10	* 22	40	20	20	0	980	0.50	7	0.19	×	"
D11	* 22	100	30	30	10	700	0.50	2	0.05	×	"
D12	23	100	0	0	0	850	0.80	75	3.25	○	本発明例
D13	24	100	0	0	0	850	0.50	85	2.30	○	"
D14	25	100	0	0	0	850	1.50	70	5.68	○	"
D15	26										"
D16	27	100	0	0	0	850	0.50	75	2.08	○	"
D17	28	100	0	0	0	850	0.50	70	1.89	○	"

\* 印は本発明にて定める範囲外であることを示す。  
※ 電極状況評価 ○：原形状維持 ×：崩壊発生

表 6 の結果から明らかなように、亜酸化チタンを添加し硬さを高くした場合も、本発明にて規定する気孔率、比表面積および細孔分布を有する多孔質焼結体は、生成効率および平均生成速度がすぐれ、電極崩壊を起こすことなく十分な還元が可能な電解用素材であることがわかる。

05

#### 産業上の利用の可能性

本発明の酸化チタンによる多孔質焼結体は、電解質を熔融塩とする電解により酸化チタンを還元して金属チタンとする方法において、電解用原料として用いることにより、効率よく金属チタンを得ることができる。

10 熔融塩を用いる電解方法は、酸化チタンから直接金属チタンを得ることのできる、従来より低コストにて金属チタンを得る可能性のある方法として注目されているが、本発明を適用することにより、その実現を大きく推進させることができる。

15

## 請 求 の 範 囲

1. 気孔率が20～65%、硬さが60（HV）以上であることを特徴とする直接電解法による金属チタン製造用の酸化チタン多孔質焼結体。

2. 気孔率が20～65%、比表面積が $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、かつ全細孔容積に対し径が $0.3 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上であることを特徴とする直接電解法による金属チタン製造用の酸化チタン多孔質焼結体。

3. 気孔率が20～65%、硬さが60（HV）以上、比表面積が $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、かつ全細孔容積に対し径が $0.3 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積率が10%以上であることを特徴とする直接電解法による金属チタン製造用の酸化チタン多孔質焼結体。

4. 粒径が $0.2 \sim 2000 \mu\text{m}$ の酸化チタン粉末を用い、 $9.8 \sim 78.5 \text{ MPa}$ の範囲で加圧して所要形状に成形し、 $1100 \sim 1500^\circ\text{C}$ で0.5～10時間の焼成をおこなうことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。

5. 酸化チタン粉末に亜酸化チタン粉末を質量%で0.1～40%配合し混合後、所要形状に成形し、 $900 \sim 1400^\circ\text{C}$ にて0.5～10時間焼成することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。

6. 粒径が $0.2 \sim 2000 \mu\text{m}$ の酸化チタン粉末を用い、亜酸化チタン粉末を質量%で0.1～40%配合し混合後、 $9.8 \sim 78.5 \text{ MPa}$ の範囲で加圧して所要形状に成形し、 $900 \sim 1400^\circ\text{C}$ にて0.5～10時間の焼成をおこなうことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。

7. 請求項1～3のいずれかに記載の酸化チタン多孔質焼結体を用い、導電体に近接して配置するか、または導電体の周囲に密着配置して陰極を構成させ、40質量%以上の塩化カルシウムを含有する $800 \sim 10$



50℃の熔融塩電解液中に浸漬し、通電して還元することを特徴とする  
金属チタンの製造方法。

F I G . 1

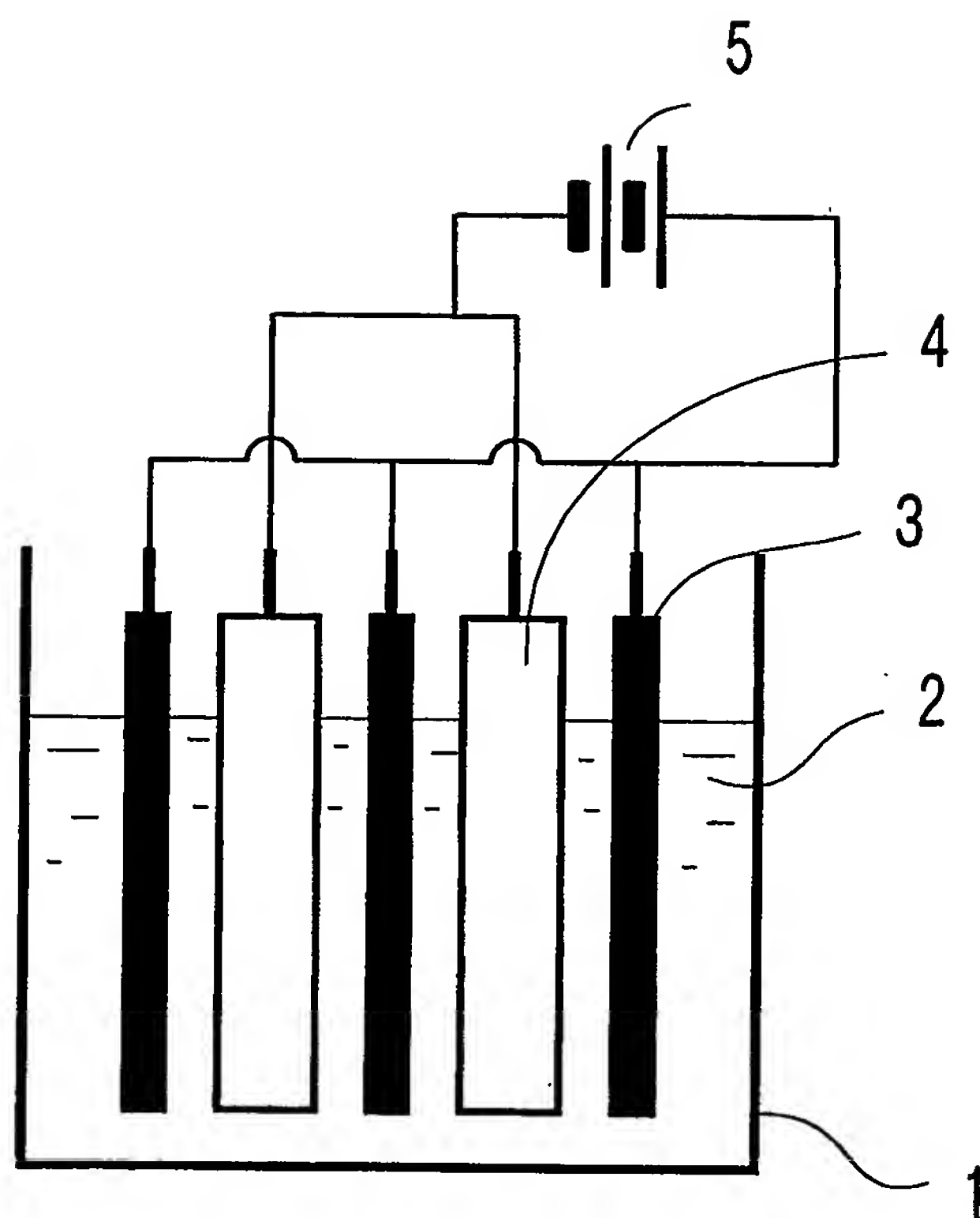
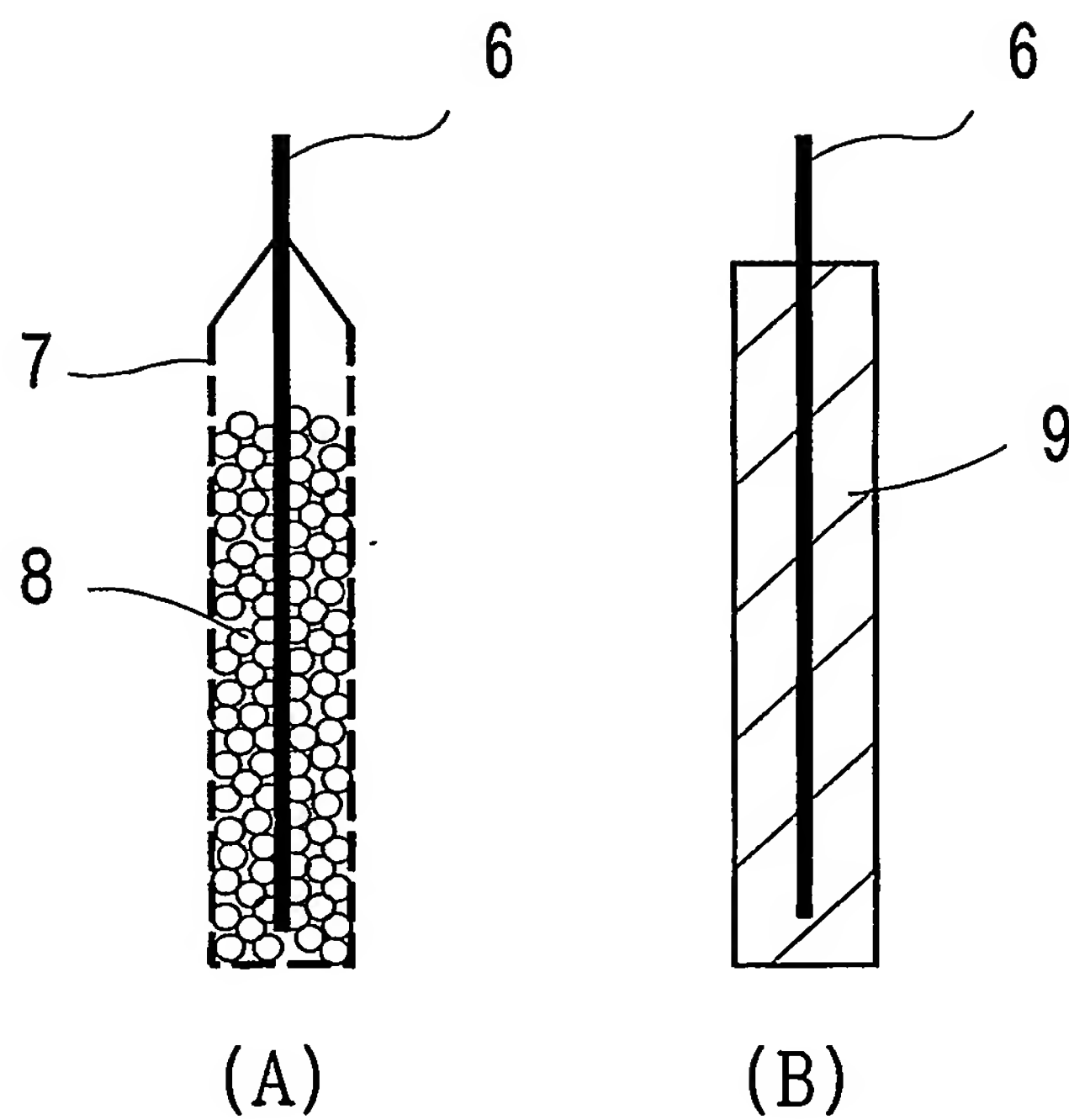


FIG. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10325

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C25C3/28, C04B35/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C25C3/28, C04B35/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/64638 A1 (CAMBRIDGE UNIVERSITY TECHNICAL SERVICES LTD.), 16 December, 1999 (16.12.99), Full text & JP 2002-517613 A & EP 1088113 A1	1-7
A	WO 01/62995 A1 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE), 30 August, 2001 (30.08.01), Full text & JP 2003-524072 A	1-7
A	WO 01/62996 A1 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE), 30 August, 2001 (30.08.01), Full text & JP 2003-524073 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 November, 2003 (18.11.03)

Date of mailing of the international search report  
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C25C3/28、C04B35/46

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C25C3/28、C04B35/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 99/64638 A1 (CAMBRIDGE UNIVERSITY TECHNICAL SERVICES LIMITED) 1999.12.16、全文 & JP 2002-517613 A & EP 1088113 A1	1-7
A	WO 01/62995 A1 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 2001.08.30、全文 & JP 2003-524072 A	1-7
A	WO 01/62996 A1 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 2001.08.30、全文 & JP 2003-524073 A	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.11.03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 浩一



4E

8617

電話番号 03-3581-1101 内線 3423